

特開平10-59343

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 6 5 D 1/09

B 6 5 D 1/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-212836

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月12日

(71) 出願人 393018613

岸本 昭

神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番
6号

(72) 発明者 伊藤 卓郎

神奈川県横浜須賀市長沢1842-24

(72) 発明者 深澤 直樹

神奈川県横浜市西区西戸部町2-206

(72) 発明者 丸橋 吉次

神奈川県横浜市港北区日吉本町6-35-5

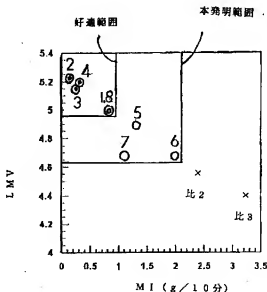
(74) 代理人 弁理士 鈴木 都男

(54) 【発明の名称】 プラスチック多層容器及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高いガラス転移点を有する環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレン層を内外層としながらドロウダウンが防止され、容器壁厚の均一性、外観特性、保香性、保水性、内容物の押出特性等に優れたプラスチック多層容器及びその製造法を提供するにある。

【解決手段】 環状オレフィン系共重合体を中間層、他のオレフィン系樹脂を内外層とした多層共押出成形容器において、環状オレフィン系共重合体が60℃以上のガラス転移点(T_g)を有する共重合体であり、内外層を構成する他のオレフィン系樹脂がメルトインデックス(ASTM D1238、190℃)が2g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220℃)の対数値が4.7以上である低密度ポリエチレンであることを特徴とするプラスチック多層容器。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状オレフィン系共重合体を中間層、他のオレフィン系樹脂を内外層とした多層共押出成形容器において、環状オレフィン系共重合体が60℃以上のガラス転移点(T_g)を有する共重合体であり、内外層を構成する他のオレフィン系樹脂がメルトインデックス(ASTM D1238、190℃)が2g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの熔融粘度(220℃)の対数値が4.7以上である低密度ポリエチレンであることを特徴とするプラスチック多層容器。

【請求項2】 全体の厚みが100乃至1000μmの範囲にあり且つ環状オレフィン系共重合体中間層が全体の厚みの1乃至30%の範囲にある請求項1記載のプラスチック多層容器。

【請求項3】 外層/内層の厚みの比が5乃至99の範囲にある請求項1記載のプラスチック多層容器。

【請求項4】 環状オレフィン系共重合体が10乃至50モル%の環状オレフィン単位を含有する共重合体である請求項1記載のプラスチック多層容器。

【請求項5】 環状オレフィン系共重合体及びメルトインデックス(ASTM D1238、190℃)が2g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの熔融粘度(220℃)の対数値が4.7以上である低密度ポリエチレンをそれぞれ対応する押出機で溶解し、環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレンを内外層としてダイヘッド内で合流させ、この積層体を共押出した後、ブロー成形することを特徴とするプラスチック多層容器の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチック多層容器及びその製造法に関するもので、より詳細には環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレン層を内外層とし、容器壁厚の均一性、外観特性、保香性、保水性、押出特性等に優れたプラスチック多層容器及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック製の圧潰性押出容器は、練り歯磨き、化粧料、トイレタリー製品、各種薬品、糊乃至接着剤、高粘性調味料乃至食品等の種々の内容物を収容する包装容器として広く使用されている。

【0003】この圧潰性容器においては、内容物を絞り出すための柔軟性が要求されるため、低密度ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン系共重合体を使用されている。

【0004】容器壁を通しての酸素の透過を防止するために、酸素バリアー性樹脂を使用することも古くから知られており、例えば、低密度ポリエチレンの内外層及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エチレンビニ

2

ルアルコール共重合体)の中間層から成る多層押出チューブ容器も既に知られている(例えば、特公昭57-33223号公報)。

【0005】また、環状オレフィン系共重合体が耐水透過性に優れていることを利用して、多層容器を製造することも既に知られている。例えば、特開平4-276253号公報には、壁面が材質の異なる2層を含む多層から成る容器であって、そのうちの少なくとも1層が熱可塑性ノルボルネン系ポリマーから成ることを特徴とする医療用または食品包装用容器が記載されている。

【0006】特開平7-52340号公報には、少なくとも2種以上の樹脂層が積層された構造の多層プラスチック容器において、外層が環状オレフィンとエチレンを共重合させた非結晶性樹脂であり、内層がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする多層プラスチック容器が記載されている。

【0007】特開平7-266517号公報には、ポリオレフィン系樹脂層の間に環状オレフィン成分5〜60モル%を含有するポリオレフィン樹脂層を介在させたことを特徴とする、少なくとも3層の樹脂構成から成る耐衝撃性に優れた防湿性多層押出構造物が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】押出容器等の圧潰性容器においては、円滑な内容物の押出を可能に且つ使用後の空気のサクバック(容器内への空気の吸い込み)を防止するためには、容器壁を構成するプラスチック材料の曲げ剛性が可及的に低く、柔軟性のある材料であることが要求される。このため、圧潰性容器の器壁構成材料としては、実際に低密度ポリエチレン(LDPE)が広く使用されている。

【0009】一方、環状オレフィン系共重合体の芳香成分や水分等に対するバリアー性は、環状オレフィン系共重合体のガラス転移点(T_g)に依存しており、ガラス転移点が高い環状オレフィン系共重合体の方がバリアー性に優れている。

【0010】このように、ガラス転移点の高い環状オレフィン系共重合体と低密度ポリエチレンとを共押出により多層容器に成形しようとすると、成形上問題を生じることが分かった。即ち、ガラス転移点の高い環状オレフィン系共重合体は高温での押出を必要とするが、この押出温度の上昇に伴って、低密度ポリエチレンがドロウダウンを生じ、これにより、押出物の偏肉を発生し、器壁の厚みが不均一となり、容器の外観特性も低下するという問題を生じるのである。

【0011】従って、本発明の目的は、高いガラス転移点を有する環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレン層を内外層としながらドロウダウンが防止され、容器壁厚の均一性、外観特性、保香性、保水性、内容物の押出特性等に優れたプラスチック多層容器

及びその製造法を提供するにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、環状オレフィン系共重合体を中間層、他のオレフィン系樹脂を内外層とした多層共押出成形容器において、環状オレフィン系共重合体が 80°C 以上のガラス転移点(T_g)を有する共重合体であり、内外層を構成する他のオレフィン系樹脂がメルトインデックス(ASTM D1238、 190°C)が $2\text{g}/10$ 分以下、特に $0.8\text{g}/10$ 分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値が4.7以上、特に5.0以上である低密度ポリエチレンであることを特徴とするプラスチック多層容器が提供される。

【0013】本発明によればまた、ガラス転移点が 80°C 以上の環状オレフィン系共重合体及びメルトインデックス(ASTM D1238、 190°C)が $2\text{g}/10$ 分以下、特に $0.9\text{g}/10$ 分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値が4.7以上、特に4.920以上である低密度ポリエチレンをそれぞれ対応する押出機で溶融し、環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレンを内外層としてダイヘッド内で合流させ、この積層体を共押出した後、ブロー成形することとを特徴とするプラスチック多層容器の製造法が提供される。

【0014】本発明において、ガラス転移点(T_g)が 60°C 以上の環状オレフィン系共重合体を使用するのは、芳香成分や水分に対するバリアー性が上記範囲未満のものに比して格段に優れていることによる。例えば、 T_g が 5°C の環状オレフィン系共重合体では、 T_g 点 60°C の物に比べ芳香成分の指標としての λ -メントールの透過度が10倍に達し、また水蒸気の透過度も5倍にも達する。これが上記 T_g 範囲の環状オレフィン系共重合体を使用する理由である。

【0015】本発明において、容器の内外層として、種々のオレフィン系樹脂の内でも、低密度ポリエチレン(LDPE)を使用するのは、曲げ弾性係数が2.0乃至6.0MPaと、内容物の円滑な押出特性と、空気のスックバック防止性とを有することによる。

【0016】本発明では、上記低密度ポリエチレンとして、メルトインデックス(MI)が $2\text{g}/10$ 分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値(以下、LMVとも呼ぶ)が4.7以上、特に4.920以上であるものを選択し、中間層としての環状オレフィン系共重合体と組み合わせる。これにより、共押出時における低密度ポリエチレンのドロウダウンを防止して、偏肉を解消し、肉厚を均一にし、外観特性を向上させることができる。

【0017】図1を参照されたい。図1には、後述する例についてのドロウダウン防止結果を、例の番号と共に、メルトインデックスを横軸、及び剪断速度の対数値

をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値(LMVとも呼ぶことがある)を縦軸としてプロットしている。LMVが本発明の範囲よりも低い低密度ポリエチレン内外層を環状オレフィン系共重合体中間層と共押出した場合には、何れもドロウダウンを生じるのに対して、この外押溶融粘度の対数値が本発明の範囲内にある低密度ポリエチレンを用いる場合には、ドロウダウンが効果的に防止できることが明らかである。

【0018】ガラス転移点(T_g)が 80°C 以上の環状オレフィン系共重合体は、既に指摘したとおり、水蒸気や香り成分のバリアー性には優れたものであるが、ゲル成分の発生・混入を避けるためには、高温での押出成形を行わなければならない、この環状オレフィン系共重合体の押出に適した押出温度は、通常用いられている低密度ポリエチレンの押出温度よりもかなり高いものとならざるをえない。低密度ポリエチレンの押出温度が高くなると、押出物における低密度ポリエチレン内外層のメルトテンションが低下し、これがドロウダウンの原因となる。

【0019】本発明においては、高押出温度でのメルトテンションの低下を防止するため、低密度ポリエチレンとして、MIが上記範囲にあるものを選択使用するものである。また、本発明において、剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値を問題としているのは、低密度ポリエチレンも通常の高分子と同様に非ニュートン性流動、即ち、剪断速度が高くなるほど溶融粘度が小さくなる流動性を示すが、多層共押出でドロウダウンが問題となるのは、溶融物がダイスオリフィスを離れた剪断速度の極めて小さい状態であること及びこの状態での溶融粘度を高くすることが、メルトテンションの低下を抑制するに有効であることによる。

【0020】低密度ポリエチレンについて、剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値(LMV)の求め方を説明する図2において、横軸は剪断速度の対数値 $\log(\dot{\gamma})$ であり、縦軸は溶融粘度の対数値 $\log(\eta)$ であり、この対数-対数プロットでは、実測値は直線(回帰)上にはば載っており、剪断速度の対数値がゼロのときの外押値をこの直線と $\log(\dot{\gamma})=0$ の直線との交点として求めることが明らかである。尚、図2の対数-対数プロットでは、剪断速度ゼロでの外押値は求めることができないので、対数値がゼロとなる点での外押値を求めている。また、溶融粘度の測定温度として 220°C の値を採用しているのも、環状オレフィン系共重合体の押出温度に近い温度を採用しているためである。

【0021】以上詳述したように、本発明によれば、環状オレフィン系共重合体中間層と組み合わせる低密度ポリエチレンとして、MI及びLMVが特定の範囲にあるものを選択することにより、偏肉がなく、肉厚の均一性

に優れ、外観特性や容器の諸特性に優れた多層容器を得ることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の多層容器の一例を示す図3において、この多層容器は、チューブ状容器1と蓋2とから成っており、チューブ状容器1は、バリソンの中空成形により一体に成形されたネジ付き押出口3、これに連なる円錐状肩部4、及び細い筒状の胴部5を有している。この筒状胴部5は、切断された端縁部6を有し、この端縁部から内容物を充填した後、胴部の対向する内面同士を融着して、密封底部を形成する。

【0023】本発明の多層容器の他の例を示す図4において、この多層容器は、ボルト状容器10と蓋2とから成っており、このボルト状容器10は、バリソンの中空成形により一体に成形されたネジ付き口部3、これに連なる円錐状肩部4、筒状の胴部5及びバリソンのピンチオフにより形成された密封底部7を有している。この容器では、口部3から内容物を充填し、充填後蓋2を締結して密封を行う。

【0024】胴部5の断面構造の一例を拡大して示す図5において、この器壁は、低密度ポリエチレンから成る内層11と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体を含有する中間層12と、低密度ポリエチレンから成る外層13とから形成されている。中間層12と内外層11、13との間には、樹脂接着剤層14、15が設けられている。

【0025】胴部5の断面構造の他の例を拡大して示す図6において、この器壁は、低密度ポリエチレンを含有する内外層11、13と、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を含有する中間層(第一中間層)12とを備えていることは図6と同様であるが、上記各層の他に、ガスバリアー性熱可塑性樹脂を含有する第二の中間層16が接着剤層17、17を介して設けられている。図6に示す具体例では、C*

*COC含有の第一中間層12が器壁の内面側に、ガスバリアー性樹脂含有の第二中間層16が器壁外面側に設けられているが、逆にCOC含有の第一中間層12が器壁の外面側に、ガスバリアー性樹脂含有の第二中間層16が器壁内面側に設けられていてもよいことが了解されるべきである。ガスバリアー性樹脂がCOC或いはオレフィン樹脂に熱接着性を有する場合には、接着剤層17を省略できることはいうまでもない。

【0026】胴部5の断面構造の他の例を拡大して示す図7において、この器壁は、層の種類は図6の場合と同様であるが、オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)を含有する中間層(第一中間層)12が、ガスバリアー性熱可塑性樹脂を含有する第二の中間層16の両側に設けられている。この構成は、レトル殺菌等において、器壁のガスバリアー性を高く維持する、つまり水分によるガスバリアー性の低下を抑制するのに特に好適なものである。

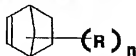
【0027】環状オレフィン系共重合体)オレフィンと環状オレフィンとの非晶質乃至低結晶性共重合体(COC)が誘導されるオレフィンとしては、エチレンが好適であるが、他にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル1-ペンテン、1-デセン等の炭素数3乃至20の α -オレフィンが、単独或いはエチレンとの組み合わせで使用される。

【0028】環状オレフィンとしては、基本的には、エチレン系不飽和結合とビシクロ環とを有する脂環族炭化水素化合物、特にビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン骨格を有する炭化水素化合物であり、具体的には次のものが挙げられるが、勿論これに限定されるものではない。

【0029】ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体;例えば下記式(1)

【化1】

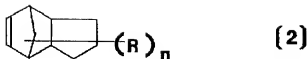
(1)



式中、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、或いはアルキリデン基であり、nは1~4の数である(以下同様である)、で表されるビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体。特に、

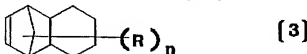
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
6-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
6-イソブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン。
【0030】トリシクロ[4.3.0.1^{1,4}]-3-デセン誘導体;例えば、下記式(2)
【化2】

**(2)**

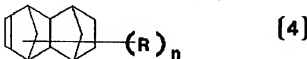
で表されるトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デ
セン誘導体。特に、
トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン
2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デ
セン

* 5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デ
セン。
[0031] トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-
ウンデセン誘導体；例えば、下記式 (3)
[化3]

**(3)**

で表されるトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウ
ンデセン誘導体。特に、
トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン
10-メチルトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-※

※ウンデセン。
[0032] テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、例えば、下記式 (4)
[化4]

**(4)**

で表されるテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体。特に、
テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ド
デセン

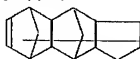
8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-ステアシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

2⁵. 1^{7,10}] -3-ドデセン
2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
2, 7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4.
4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.
4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4.
4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン
8-n-プロピル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}] -3-ドデセン
8-n-プロピル-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

9

8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン
 8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン
 8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン
 8-イソプロピリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン
 8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン

*10



[5]

で表されるペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン誘導体。特に、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン
 1, 3-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン
 1, 6-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン ※

20 式 (6)

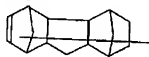
※ 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン

14, 15-ジメチルペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ペンタデセン。

[0034] ペンタシクロ [7, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ペンタデセン誘導体、例えば下記

式 (6)

[化6]



[6]

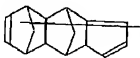
で表されるペンタシクロ [7, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ペンタデセン誘導体。特に、ペンタシクロ [7, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ペンタデセン
 メチル置換ペンタシクロ [7, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ペンタデセン

★30

★ 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ペンタデセン。

[0035] ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4, 10-ペンタデカジエン誘導体、例えば下記式 (7)

[化7]



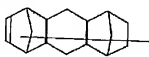
[7]

で表されるペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4, 10-ペンタデカジエン誘導体。特に、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4, 10-ペンタデカジエン。

☆

☆ [0036] ペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン誘導体、例えば下記式 (8)

[化8]



[8]

で表されるペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン誘導体。特に、ペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン
 11-メチルペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン
 11-エチルペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン

50

9,12, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン

10, 11-ジメチルペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}] -3-ヘキサデセン。

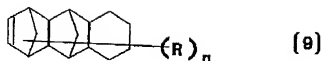
[0037] ペンタシクロ [6, 6, 1, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,12}] -4-ヘキサデセン誘導体、例えば、下記式 (9)

式 (9)

[化9]

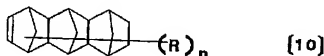
11

12



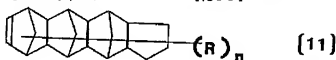
で表されるペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体。特に、
ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン
1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン
1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. *

* 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン
15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン。
【0038】ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、
10 例えば下記式 (10)
【化10】



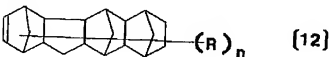
で表されるヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体。
特に、
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン
12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン
12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン ※

※ 12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン
20 1, 6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン。
【0039】ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{2,9}. 0^{12,18}] -5-エイコセン誘導体、例えば、下記式 (11)
【化11】



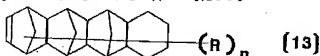
で表されるヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{2,9}. 0^{12,18}] -5-エイコセン誘導体。特に、
ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{2,9}. 0^{12,18}] -5-エイコセン。★

★ 【0040】ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、例えば、下記式 (12)
【化12】



で表されるヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体。特に、
ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン
ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1 ★

40★ 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン。
【0041】ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{2,9}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、例えば、下記式 (13)
【化13】



で表されるヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{2,9}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

50 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{2,9}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

13

コセン誘導体。特に、

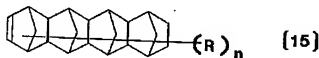
ヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7},1^{11,18}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン。【0042】ヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4,7}, 1 *で表されるヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4,7}, 11^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

コセン誘導体。特に、

ヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4,7}, 1^{11,18}, 11^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン15-メチルヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4,7}, 11^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

コセン

※

で表されるヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9},1^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-

ドコセン誘導体。特に、

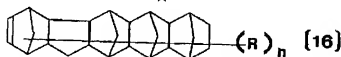
オクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 1^{4,7},1^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ドコセ

ン

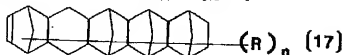
15-メチルオクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 11^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-

ドコセン

★

で表されるノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 11^{11,20}, 1^{12,19}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 01^{13,18}] -5-ペンタコセン誘導体。特に、ノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{11,20}, 11^{12,19}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}] -5-

ペンタコセン

トリメチル置換ノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 1 ★で表されるノナシクロ [10, 10, 1, 1^{1,8}, 11^{14,23}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 01^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体。特に、ノナシクロ [10, 10, 1, 1^{1,8}, 1^{14,23}, 1* 1^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

コセン誘導体、例えば下記式 (14)

【化14】

※トリメチル置換ヘプタシクロ [8, 8, 0, 1^{4,7}, 11^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-ヘンエイ

コセン。

【0043】オクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 11^{4,7}, 1^{11,18}, 1^{12,19}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-

ドコセン誘導体、例えば、下記式 (15)

【化15】

★ 15-エチルオクタシクロ [8, 8, 0, 1^{2,9}, 11^{4,7}, 1^{11,18}, 0^{13,18}, 0^{3,8}, 0^{12,17}] -5-

ドコセン。

【0044】ノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 11^{11,20}, 1^{12,19}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 01^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、例えば下記式 (1

6)

【化16】

☆ 1^{12,20}, 1^{13,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 01^{14,19}] -5-ペンタコセン。【0045】ノナシクロ [10, 10, 1, 1^{1,8}, 11^{14,23}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 01^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体、例えば、下記式

(17)

【化17】

1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}] -6-

ヘキサコセン。

【0046】環状オレフィンの他の例として、次のもの

を挙げることもできる。

5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-メチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-トリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(ピフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(β-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(α-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 5,8-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
 シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物
 1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン
 1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン
 8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-ベンジル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-トリル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8,9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(ピフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(β-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(αナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,3}.1^{7,10}]-3-ドデセン
 (シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物

11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,10}]-4-ペンタデセン
 11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,10}]-4-ヘキサデセン
 11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{2,6}.1^{10,11}.0^{2,7}.0^{9,10}]-4-ヘプタデセン
 14,15-ペンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{6,7}.1^{12,17}.0^{3,8}.0^{12,18}]-5-エイコセン]
 【0047】この共重合体(COC)は、50乃至22モル%、特に40乃至22モル%の環状オレフィンと残余のエチレンとから誘導され且つ200℃以下、特に150乃至60℃のガラス転移点(Tg)を有するのがよい。
 【0048】この共重合体の分子量は、特に制限はないが、デカリン中135℃で測定して、0.1乃至5dl/gの極限粘度[η]を有するのがよく、また、その結晶化度は、X線回折法で測定して、一般に10%以下、特に5%以下である。
 【0049】上記共重合体(COC)は、オレフィンと環状オレフィンとを、それ自体公知のバナジウム系触媒或いはメタロセン系触媒の存在下にランダム重合させることにより得られる。
 【0050】好適な共重合体(COC)は、三井石油化学株式会社から、APELの商品名で入手しうる。
 【0051】[低密度ポリエチレン]本発明で内外層として用いる低密度ポリエチレンは、メルトインデックス(ASTM D1238, 190℃)が2g/10分以下、特に0.91g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外挿したときの熔融粘度(220℃)の対数値が4.70以上、特に4.920以上のものである。
 【0052】この低密度ポリエチレンの密度は、一般的にいて、0.910乃至0.940g/cm³、特に0.914乃至0.925g/cm³の範囲にあるのがよい。
 【0053】本発明に用いる低密度ポリエチレンは、日本コニカ株式会社からNUC等の商品名で容易に入手することができる。
 【0054】上記低密度ポリエチレンには、それ自体公知の配合剤、例えば顔料、充填剤、酸化防止剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤等をそれ自体公知の処方に従って配合しうる。
 【0055】[接着剤層]低密度ポリエチレンの内外層と、環状オレフィン系共重合体の中間層との接着強度は低いので、これらの層間接着強度を向上させる目的で、接着剤樹脂層を内外層と中間層との間に設ける。この接着剤としては、エチレンとα-オレフィンとの共重合体が適している。α-オレフィンとしては、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1等の炭素数4乃至8のもの

が好適に使用される。この共重合体は、 α -オレフィンに由来する分岐鎖を構造中に有しており、一般に線状低密度ポリエチレン(LLDPE)及び、線状超低密度ポリエチレン(VLDPE)として知られている。また、上記エチレン- α -オレフィン共重合体を無水マレイン酸等でグラフトした酸変成エチレン- α -オレフィン共重合体を接着剤として使用することもできる。

【0056】[酸素バリアー性樹脂層]本発明の容器においては、内容物の保存性及び保香性を一層向上させるために、酸素バリアー性層を設けることができる。酸素バリアー性樹脂としては、酸素透過係数(PO₂)が $5 \cdot 5 \times 10^{-12}$ cc·cm/cm² · sec·cmHg (37°C, 0% RH) 以下、特に $4 \cdot 5 \times 10^{-12}$ cc·cm/cm² · sec·cmHg 以下の熱可塑性樹脂の単独のもの、或いは樹脂のブレンド物を酸素バリアー性樹脂として用いることが望ましい。このような樹脂の最も好適な例としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、特にビニルアルコール単位の含有量が40乃至85モル%、特に50乃至80モル%のものを挙げることができる。酸素バリアー性樹脂の他の例としては、ナイロン樹脂、特にナイロン6、ナイロン8、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、6、ナイロン6, 10、ナイロン10, 6、ナイロン6/6, 6共重合体、部分芳香族ポリアミド等を挙げることができる。

【0057】[層構成]本発明の容器では、全体の厚みが100乃至1000 μ m、特に200乃至900 μ mの範囲にあり且つ環状オレフィン系共重合体中間層が全体の厚みの5乃至30%、特に10乃至25%の範囲にあるのが、容器の諸特性の点で好ましい。低密度ポリエチレンから成る内層と、外層とは、互いに等しい厚さで設けることもできるが、内容物の保香性の点では、環状オレフィン系共重合体から成る中間層を内側面に偏らせて設けるのがよく、この場合、外層/内層の厚みの比が、50乃至99、特に60乃至95の範囲にあるのがよい。環状オレフィン系共重合体層は、保香性の点で、少なくとも30 μ m以上の厚みを有することが好ましい。また、接着剤層は、3乃至40 μ mの厚みを有するのが好ましい。更に、酸素バリアー性樹脂中間層は、一般に5乃至200 μ mで存在することができる。

【0058】[製造方法]本発明のプラスチック多層容器は、環状オレフィン系共重合体及びメルトインデックス(ASTM D1238, 190°C)が2g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度(220°C)の対数値が4.70以上である低密度ポリエチレンをそれぞれ対応する押出機で溶融し、環状オレフィン系共重合体を中間層及び低密度ポリエチレンを内外層としてダイヘッド内で合流させ、この積層体を共押出した後、ブロー成形することにより、製造される。

【0059】ダイヘッドとしては、多層多重ダイスが使

用されるが、ダイヘッドの温度は、用いる環状オレフィン系共重合体の種類によっても相違するが、一般に220乃至250°Cの温度が、環状オレフィン系共重合体のゲル化を防止しながら、フローダウン傾向を抑制する上で適当である。

【0060】共押出に際して、ダイ内において、環状オレフィン系共重合体中間層の溶融物を、接着剤樹脂の溶融物で予めサンドイッチして積層溶融物とし、この積層溶融物を低密度ポリエチレンの内層或いは外層の溶融物と重ね合わせ、この合流物をダイスのオリフィスから押し出すことができる。この際、ダイ内の合流部の長さを比較的短くし、ダイヘッドの温度を比較的低い温度に維持することも、環状オレフィン系共重合体のゲル化を防止しながら、フローダウン傾向を抑制する上で有効である。

【0061】環状のダイオリフィスを通して押出される溶融状態の多層バリソンを、割型内でのブロー成形し、底部をピンチオフして、有底のボトルとする。また、また、小径のボトルに成形すると共に、このボトルの底部を切断し、内容物充填及び開放端のヒートシールを行って、チューブ容器とすることもできる。また、多層構成のバイブを押しだし、切断して容器胴部とし、口部は射出成形、圧縮成型等で別途製造し、溶融接着等で接合してチューブ容器とすることもできる。

【0062】

【実施例】以下に実施例、参考例、及び比較例を上げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は次の実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例における測定及び評価は次の方法で行った。

【0063】(1)溶融粘度特性試験：東洋精機株式会社製キャピログラフを用いL/D=10、d=1mm、温度220°C条件下、最内外層に用いたMIの異なる低密度ポリエチレンの溶融粘度(ボアズ)を測定した。

【0064】(2)剪断速度の対数値をゼロに外押したときの溶融粘度の対数値(LMV)：上記溶融粘度測定において、同一試料について、剪断速度(r, sec⁻¹)を変化させて、溶融粘度(η , ボアズ)を測定し、これらの値を両対数グラフにプロットし、log(τ)とlog(η)との回帰直線を求め、この回帰直線とlog(τ)=0との交点におけるlog(η)の値をLMVとした。

【0065】(3)メルトインデックス：ASTM D1238法による値である。

【0066】(4)フローダウン性：チューブ容器の実際の成形に際してのフローダウン性を、次の基準で評価した。

◎：フローダウンの発生がなく、チューブの成形に問題がない。

○：フローダウンが発生するが、成形時の引き取り速度を低速に調整することにより、成形可能となる。

×：フローダウンの発生が著しく、成形できない。

【0067】(5) 保水性試験：成形したチューブにL-メントール標準検液(2500ppm)を50mlずつ注入し、ヒートシール後、チューブ4本を一組としてセブタム付き容積1350mlの密封容器型ガラス製フラスコ容器に入れ7℃に保存した。保存開始後、7日目にガスタイトシリンジを用いたチューブの外で且つガラス容器内の気相からガスを採取しGC(ガスクロマトグラフ)分析を行った。尚、GC分析値はガラス容器内容積内部のL-メントール量に換算した。

【0068】【実施例1】

(試料) 低密度ポリエチレンとして、MI(ASTMD1238法)値が0.8であり且つLMVが5.008の樹脂を用いた。バリアー層として、環状オレフィン含有率22mol%、Mw=13万の環状ポリオレフィン系共重合体を用いた。他に、最内外層と上記環状ポリオレフィン系共重合体樹脂中間層を接着させる為に、LLDPE系樹脂を用いた。

(成形) 4本のスクリー押し出し機を有する多層押し出し機を用い、外層側に低密度ポリエチレン樹脂、接着剤層にLLDPE、中間層の環状ポリオレフィン系共重合体(環状オレフィン成分：22mol%、Mw=13万)、接着剤層にLLDPE、最内層として低密度ポリエチレン樹脂からなる4種5層の多層チューブをダイレクトブロー成形した。ダイヘッド部の成形温度を220℃とした。胴部における各樹脂層の厚みは、外層270μm、接着層12μm、中間層120μm、接着層12μm、内層186μmであった。

(評価) 得られた結果を表1に示す。

【0069】【実施例2】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が0.15であり、且つLMVが5.258である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0070】【実施例3】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が0.24であり且つLMVが5.206である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0071】【実施例4】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が0.3であり且つLMVが5.224である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0072】【実施例5】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が1.3であり且つLMVが4.921である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0073】【実施例6】 低密度ポリエチレン樹脂とし

て、MI(ASTMD1238法)値が2.0であり且つLMVが4.703である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0074】【実施例7】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が1.1であり且つLMVが4.750である樹脂を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

10 【0075】【実施例8】 バリアー層として環状オレフィン組成率22mol%、Mw=10万の環状ポリオレフィン系共重合体を用いた他は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0076】【比較例1】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が1.3であり且つLMVが4.921である樹脂を用いと共に、成形温度を200℃にした以外は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

20 【0077】【比較例2】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が2.4である樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0078】【比較例3】 低密度ポリエチレン樹脂として、MI(ASTMD1238法)値が3.2であり且つLMVが4.325である樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、チューブ容器を製造した。結果を表1に示す。

【0079】以上の結果から、次のことが明らかである。中間層に用いる環状ポリオレフィン系共重合体(環状オレフィン成分：22mol%、Mw=13万)や、環状ポリオレフィン系共重合体(環状オレフィン成分：22mol%、Mw=10万)の樹脂を安定に押し出し成形するためには、220℃以上の成形温度が必要であり、成形温度が上記温度を下回ると、中間層中にゲルが生成する(比較例1)。

【0080】また、メルトインデックスが2g/10分以下、特に0.8g/10分以下で、LMVが4.7以上、特に4.920以上の低密度ポリエチレンを環状オレフィン系共重合体と組み合わせることにより、フローダウンの発生なしに平滑なチューブ成形が可能となる

40 (実施例1乃至8)のに対して、これらの値が上記範囲を外れる比較例2及び比較例3においては、成形時バリゾンの溶融張力の減少によるフローダウンにより、平滑なチューブ成形を行うことができなかった。

【0081】【実施例9】

(試料) 低密度ポリエチレンとして、MI(ASTMD1238法)値が0.15であり且つLMVが5.258である樹脂を用いた。バリアー層として、環状ポリオレフィン組成率22mol%、Mw=13万の環状ポリオレフィン系共重合体を用いた。他に、最内外層と上記環状

ポリオレフィン系共重合体樹脂を接着させる為、LLDPE系樹脂を用いた。

(成形) 4本のスクリー押し出し機を有する多層押し出し機を用い、外層側に低密度ポリエチレン樹脂、接着剤層にLLDPE、最内層として低密度ポリエチレン樹脂からなる4層5層の多層チューブを成形した。成形温度を220℃以上とした。

(保香性評価) この容器について、前述した方法で、保香性を評価した。L-メントールの透過量は、1.18*

*μgであった。

【0082】[比較例4] バリヤー層として環状ポリオレフィン系共重合体を有する、外層側に低密度ポリエチレン樹脂、接着剤層にLLDPE、最内層として低密度ポリエチレン樹脂からなる2層3層の多層構造とする以外は、実施例8と同様にして多層チューブ容器を製造した。この容器について、保香性を評価した。L-メントールの透過量は、13.85μgであった。

【0083】

【表1】

		成形温度	LDPE樹の MI (ASTM D 1238)	LMV 溶解粘度測定結果 から算出した 剪断粘度外挿値 log(η)(poise)	チューブ成形の 可否
実 施 例	1	220℃	0.8	5.008	○
	2	220℃	0.15	5.258	○
	3	220℃	0.24	5.206	○
	4	220℃	0.3	5.224	○
	5	220℃	1.3	4.921	○
	6	220℃	2.0	4.708	○
	7	220℃	1.1	4.750	○
	8	220℃	0.8	5.008	○
比 較 例	1	220℃	1.3	4.921	×(中間層ゲル生成)
	2	220℃	2.4	4.566	×
	3	220℃	3.2	4.325	×

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、メルトインデックス(ASTM D1238、190℃)が2g/10分以下、特に0.8g/10分以下で且つ剪断速度の対数値をゼロに外挿したときの溶解粘度(220℃)の対数値が4.7以上、特に4.920以上である低密度ポリエチレンを選択し、これを内外層として、高いガラス転移点を有する環状オレフィン系共重合体の中間層と組み合わせることにより、フローダウンが防止され、容器壁厚の均一性、外観特性、保香性、保水性、内容物の押出特性等に優れたプラスチック多層容器を提供することがで

40 きた。

【図面の簡単な説明】

【図1】各例についてのフローダウン防止結果を、例の番号と共に、メルトインデックス(MI)を横軸、及び剪断速度の対数値をゼロに外挿したときの溶解粘度(220℃)の対数値(LMV)を縦軸としてプロットしたグラフである。

【図2】低密度ポリエチレンについて、剪断速度の対数値をゼロに外挿したときの溶解粘度(220℃)の対数値(LMV)の求め方を説明する図である。

【図3】本発明の多層容器の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の多層容器の他の例を示す断面図である。

【図5】本発明の多層容器の断面構造の一例を示す拡大断面図である。

【図6】本発明の多層容器の断面構造の他の例を示す拡大断面図である。

【図7】本発明の多層容器の断面構造の更に他の例を示す拡大断面図である。

【符号の説明】

1 チューブ状容器

2 蓋

3 ネジ付き押出口

* 4 円錐状肩部

5 胴部

6 端縁部

7 密閉底部

10 ボトル状容器

11 内層

12 中間層

13 外層

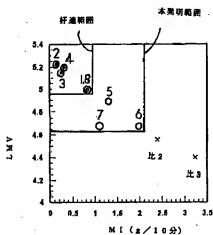
14, 15 樹脂接着剤層

10 16 中間層

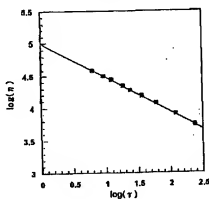
17, 17 接着剤層

*

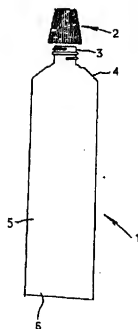
【図1】



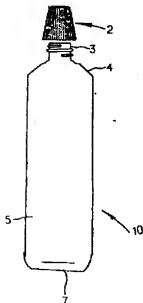
【図2】



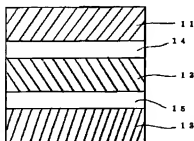
【図3】



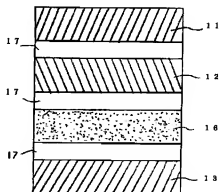
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

